

УДК 66.095.26(045)

Л.Д. Масленнікова, канд. хім. наук
С.В. Іванов, д-р хім. наук
Н.В. Столярова

УЛЬТРАФІОЛЕТОВІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ НАТУРАЛЬНОГО ЛАТЕКСУ

Інститут екології та дизайну НАУ, e-mail: ied@nau.edu.ua

Викладено результати досліджень структури латексу оптичною мікроскопією при малому розбавленні водою. Одержано міцели, що мають нецільну упаковку. Досліджено статистичні клубки макромолекул поліізопрену натурального латексу при великому розбавленні (10^3) ультрарфіолетовою спектроскопією.

Вступ

Реальна модель стану макромолекули – розбавлений розчин полімеру в тета-розчиннику, де всі внутрішні взаємодії компенсуються взаємодіями ланок з розчинником. Тета-розчинник пов'язаний з Флорі тета-температурою [1].

Тета-точки – це температура, при якій розбавлений розчин полімеру в даному розчиннику має властивості ідеального розчину.

За теорією Флорі при тета-температурі осмотичний тиск та інтенсивність світлорозсіювання розчину пропорційні його концентрації, а другий віріальний коефіцієнт A_2 дорівнює нулю:

$$\frac{\pi}{\bar{N}} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C + A_2 C^2 + \dots \right),$$

де C – масова частка розчиненої речовини (концентрація згідно з визначенням П. Флорі).

Тета – являє собою відношення ентальпії ΔH_1 до ентропії ΔS_1 змішування полімеру з розчинником [1]):

$$\theta = \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1}.$$

Звідси випливає, що при тета вільна енергія змішування

$$\Delta G = \Delta H_1 - \theta \Delta S_1 = 0,$$

тобто позитивна ентальпія змішування компенсується зростанням ентропії.

У цих умовах макромолекула приймає не обурені (квазіідеальні) конформації. Така макромолекула являє собою статистичний клубок, розміри якого наглядно представляються за допомогою координатної сфери, тобто усередненого за часом і просторовими координатами об'єму, що займає макромолекула, в якій мають місце внутрішні (мікроброунівські) і зовнішні (макроброунівські) теплові рухи.

Макроброунівський тепловий рух складається з поступової і зворотної дифузії макромолекули як цілого.

Викладені підходи у дослідженні статистичних клубків макромолекул стосуються розбавлених розчинів, в яких макромолекули виступають незалежними одиницями.

У зв'язку з цим постановка задачі досліджень полягає в розділенні каучуку в латексному розчині від поверхневоактивних речовин для вироблення підходів в їх заміні на нетоксичні і високою емульгуючою дією і в створенні нових латексів. Це можна виявити дослідженнями високого ступеня низькоконцентрованих латексних водних розчинів, що є метою досліджень структури латексних систем і статистичних клубків макромолекул натурального латексу.

Еластомірні матеріали, а саме, піноматеріали з гуми і латексу застосовують в авіаційному будівництві [2]. Гума – продукт вулканізації композицій на основі каучуку.

Латекс не є соком рослини, і його роль в життєдіяльності рослин до кінця не відома. Латекс містить частинки, що виділяються шляхом коагуляції у вигляді суцільної пружної маси, яку називають сировиною або необробленим каучуком.

Каучук – речовина, яку одержують з каучуконосних рослин, що ростуть переважно в тропіках і містять молочну рідину (латекс) в коренях, стволі, віках, листі чи плодах або під корою.

Сирий натуральний каучук може бути двох видів:

– дикий каучук, який добувають з дерев, кущів і лози, що ростуть в натуральних природних умовах;

– плантаційний каучук, який добувають із вирощених людиною дерев та інших рослин.

Протягом дев'ятнадцятого століття вся маса сирого каучуку промислового застосування являла собою дикий каучук, що добувався підсочкою бразильської гевеї в екваторіальних тропічних лісах Латинської Америки, з дерев і лози в екваторіальній Африці, на Малакському півострові і Зондських островах.

Натуральний каучук, одержаний з бразильської гевеї, має структуру, що складається на 97,8 % із 1,4-цис-поліізопрена.

З латексу виготовляють багато видів технічних і побутових гумових виробів. Деякі з них використовуються при виробництві літальних апаратів.

Невулканізований каучук стає м'яким і липким у теплу погоду і крихким – у холодну. При нагріванні до температури вище ніж 180 °С за відсутності повітря каучук розкладається і виділяє ізопрен.

Латекс частіше застосовується замість гумових клеїв – розчинів каучуку в бензині або бензолі.

Заміна клеїв латексом призводить до економії розчинника і зменшує пожежну небезпечність виробництва, покращує умови праці, а іноді й підвищує якість виробів.

Крім того, з латексу виготовляють багато видів технічних і побутових гумових виробів.

Натуральний латекс є незамінним матеріалом для виробництва медичних виробів.

Ні один синтетичний аналог не забезпечує такі високі властивості цих виробів, як натуральний латекс, особливо високого опору до проколу.

Однак протеїни, вміст яких у латексі досягає 1,4 % відносно каучуку, виявились сильними алергенами.

Установлено, що близько 3 % населення земної кулі чутливі до цих алергенів і зареєстрована досить велика кількість смертей від алергічних реакцій на натуральний латекс [3].

Існуючі способи видалення протеїнів, такі як руйнування їх протеолітичними ензимами з додаванням поверхневоактивних речовин, не дешеві. Крім того, при видаленні протеїнів зменшується і без того низька колоїдна стабільність натурального латексу, що ускладнює його подальше використання.

Для вирішення цієї проблеми необхідно детально вивчити надмолекулярну структуру водної дисперсії латексу, чого можна досягти, використовуючи оптичні методи: метод мікроскопії з одержанням оптичних знімків і метод фотоелектроколориметрії.

Латекс являє собою рідину та за зовнішнім виглядом нагадує молоко.

Склад латексу залежить від віку дерев, умов їх росту, погоди, періоду одержання соку і т.п.

У таблиці наводяться дані, які відображають коливання окремих компонентів латексу.

Як видно з таблиці, латекс містить від 6 до 11 % некаучукоподібних речовин.

Деякі з них утворюють у водній фазі латексу істинний розчин (мінеральні солі, цукор), інші ж (білки, солі жирних кислот) – колоїдний розчин.

Таким чином, латекс є багатокомпонентною складною полідисперсною системою.

Основна маса білків латексу відносяться до глютелінів, які коагулюють під дією кислот.

Крім того, в латексі виявлена наявність глобулінів і альбумінів, наприклад α -глобулінів, а також продуктів їх розпаду – амінокислот.

Білкова поверхнева оболонка глобул латексу захищає каучук від окислення.

Продукти розпаду білків, що містять аміногрупи, відіграють роль природних прискорювачів вулканізації і антиоксидантів.

Смоли, що містяться в латексі, відносяться до класу поверхневоактивних речовин. До них належать лецитин і жирні кислоти. Вони забезпечують стійкість латексу як дисперсної системи.

Латекс являє собою переважно емульсію типу масло–вода.

Частинки дисперсної фази мають глобулярну (шароподібну) форму. Як показали мікроскопічні дослідження, мікроскопічних розмірів глобули мають складну будову.

Зовнішній шар глобул складається з білків, ліпідів, жирних кислот та інших поверхневоактивних речовин, що містяться в латексі, наступний шар – з твердого еластичного каучуку.

Внутрішня частина глобул, яка і є її головною масою, містить в'язкий каучук. Існує припущення, що внутрішній шар складається із золь-каучуку, а еластичний — із гель-каучуку.

Наявність у глобулах латексу золь-каучуку обумовлює можливість злиття окремих глобул у більші. З часом малі глобули втягуються в більші глобули, які потім набувають шароподібної форми.

Про будову частинок каучуку, які мають мікроскопічні розміри, в даний час мало що відомо, але можна уявити, що маленькі глобули утворюють упорядковані структури.

Сахара, які складають 1–3,4 % розчину латексу (див. таблицю), добре розчиняються у воді і при коагуляції латексу переважно залишаються в серумі.

Вміст компонентів у латексі

Компонент	Вміст, %
Вода	52,3–60
Каучук	33,99–27
Білки	2,03–2,7
Смола	1,65–3,4
Сахара	1,5–4,2
Зола	0,2–0,7

До складу золю входять мінеральні речовини. Частина їх знаходиться в серумі, а частина адсорбована поверхнею глобул.

Методика досліджень

Відомо [1], що в тета-розчиннику концентрація полімеру в координаційній сфері не перевищує 3 %, а у гарних розчинниках може бути на порядок менша.

Для забезпечення необхідного пропускання ультрафіолетових променів на оптичному спектрометрі СФ-46 у діапазоні 330–800 нм розбавлення латексу водою становило порядок 10^3 і $10^{1.5}$.

У дослідженнях натурального латексу “Квалітекс” тета-розчинником виступала вода, хоча вона не відповідає всім вимогам до тета-розчинника через полярність. Але слід мати на увазі, що зміна концентрації латексу є тільки фактором збільшення віддалі між глобулярно-міцелярними структурами.

З використанням оптичного мікроскопу МБІ-6 проведені дослідження вихідного і розбавленого латексу в 15 разів. Це дало можливість установити міцелярну будову латексу з щільною структурою і нещільною упаковкою [4–8].

Проведені електрофотометричні дослідження розбавленого в 10^3 разів натурального латексу є підтвердженням результатів мікроскопічного дослідження (рис. 1).

Електронний спектр поглинання водної емульсії латексу одержаний за допомогою приладу СФ-46.

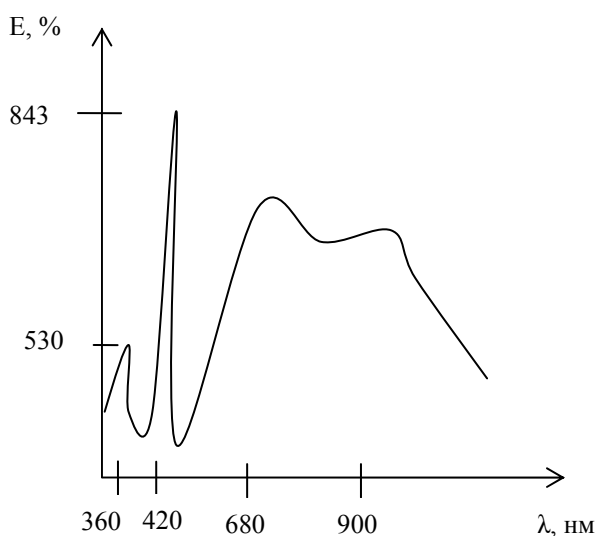


Рис. 1. Електронний спектр поглинання водної емульсії латексу, розбавленого в 10^3 разів

На кривій поглинання виявлена невелика смуга в області 368 нм, яка може характеризувати наявність вільних поверхневоактивних речовин у водній фазі латексу.

Смуга в області 428 нм проявляється більш інтенсивно, що дає можливість припустити наявність великої кількості структур в розбавленому латексі у вигляді статистичних клубків. Ці структури можна віднести до глобул міцелярної будови з каучуковим внутрішнім шаром.

При використанні у два рази меншої концентрації латексу ($10^{1.5}$) максимум, який відповідає статистичні клубки, зміщується в сторону високих довжин хвиль і становить 500 нм, а поверхневоактивні речовини проявляють смугу при 398 нм (рис. 2).

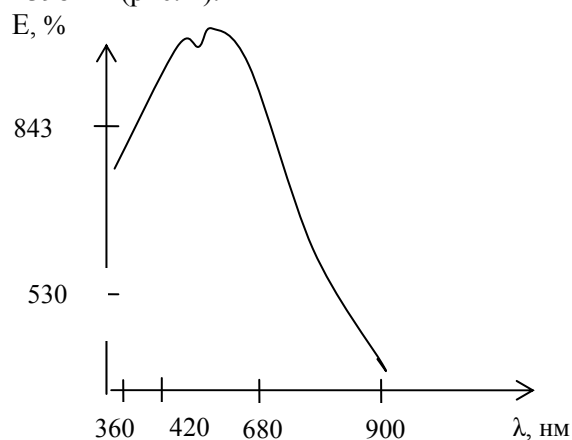


Рис. 2. Спектр поглинання водної емульсії латексу, розбавленого в $10^{1.5}$ разів

Як видно із рис. 2, має місце дублет невеликого розподілення. Це вказує на те, що досліджений розчин не проявляє властивостей розчинника, і формування статистичних клубків відсутнє. Таким чином, оптичні дослідження надмолекулярної структури розбавленої водної дисперсії натурального латексу дозволили встановити наявність двох основних структур, що дає можливість надалі при заміні поверхневоактивних речовин робити висновки про структурні зміни в латексі.

Висновки

Дослідженнями розведеного водного розчину латексу встановлено наявність глобул різних розмірів, процеси утворення упорядкованих структур, складну будову глобул.

Зовнішній шар глобул складається з білків, ліпідів, жирних кислот поверхневоактивних речовин, наступний шар глобул – з твердого еластичного каучуку, ядро глобул – з в'язкого каучуку.

Спектроскопічними дослідженнями в ближній ультрафіолетовій області і видимій області встановлено, що при великому ступені розбавлення натурального латексу “Квалітекс” (10^3) мають місце статистичні клубки поліізопрену у водному середовищі, що впливає з максимуму при 428 нм.

Максимум смуги проявлення при 368 нм дає можливість стверджувати про наявність поверхневоактивних речовин у розчині латексу.

Надлишок води в латексі приводить до нещільної упаковки місцями, що встановлено мікроскопією.

Кореляційний аналіз одержаних результатів мікроскопічних і спектроскопічних досліджень розведеного водного розчину ізопрену дозволить більш широко розвивати дослідження структури полімерів з використанням ультрафіолетової спектроскопії і мікроскопії.

Список літератури

1. Цветков В.М., Ескін В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. – М.: Химия, 1964. – 531 с.
2. Кошелев Ф.Ф. Общая технология полимеров. – М.: Химия, 1978. – 527 с.
3. Международные стандарты по качеству различных сортов натурального каучука // Зеленая книга, 1980. – 296 с.
4. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1972. – 546 с.
5. Сиромятников В.Г., Масленникова Л.Д., Фабуляк Ф.Г. Спектроскопічні дослідження молекулярних взаємодій в суміші полімерів поліізопрен-силікатний поліаніоніт натрію // Вісті НТУУ “КПІ”. – 2001. – № 3. – С. 145–148.
6. Фабуляк Ф.Г., Масленникова Л.Д. Молекулярная подвижность и структура полиакриламида с содержанием добавок неорганической и органической природы // Науч. подходы и создание полиакриаламидных добавок к кормам. – Препринт ИХВС-88. – 15 с.
7. Масленникова Л.Д., Пасальський Б.К., Фабуляк Ф.Г. Оцінка молекулярних взаємодій і властивості нових емульсійних плівкоутворювачів поліізопрен-полівінілацетат методом теплопровідності // Наук. вісті НТУУ “КПІ”. – 2000. – № 3. – С. 98–102.
8. Масленникова Л.Д., Фабуляк Ф.Г. ІЧ-спектроскопічні дослідження молекулярних взаємодій в сумішах полімерів вулканізований поліізопрен-полівінілацетат // Наук. вісті НТУУ “КПІ”. – 2001. – № 1. – С. 81–84.

Стаття надійшла до редакції 28.02.05.

Л.Д. Масленникова, С.В. Иванов, Н.В. Столярова

Ультрафиолетовые спектроскопические исследования структуры натурального латекса

Изложены результаты исследований структуры латекса оптической микроскопией при небольшом разбавлении водой. Получены мицеллы, которые имеют неплотную упаковку. Исследованы статистические клубки макромолекул полиизопрена натурального латекса при большом разведении (10^3) ультрафиолетовой спектроскопией.

L.D. Maslennikova, S.V. Ivanov, N.V. Stolyarova

Scientific approach to the development filled elastomeric materials applied in aviation

The results of latex structure investigation by means of optical microscopy had been presented of low dilution by water. The micelles obtained have not close packed structure. Statistical polyisopren macromolecules balls of natural latex had been studied by UF-spectroscopy of high dilution.